

氏名・(本籍)	尾 形 健 明
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 434 号
学位授与年月日	昭和50年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻修了
学位論文題目	種々の非水溶媒中におけるトリス(2,2'- ビピリジン)錯体の電極反応の研究
論文審査委員	(主査) 教授 田中信行 教授 齋藤一夫 教授 教授 鈴木信男

論 文 目 次

- 第1章 緒 言
 - 第2章 試薬および実験方法
 - 第3章 トリス(2,2'-ビピリジン)鉄(II)錯体の電極反応
 - 第4章 トリス(2,2'-ビピリジン)クロム(III)錯体の電極反応
 - 第5章 トリス(2,2'-ビピリジン)マンガン(II)錯体の電極反応
 - 第6章 トリス(2,2'-ビピリジン)ニッケル(II)錯体の電極反応
 - 第7章 修正 Born 式の半径補正項 R_+ 値とドナー数の関係
 - 第8章 基準電極としての $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ 系
 - 第9章 結 語
- 文 献

論文内容要旨

第1章 緒言

水溶液系を対象にして行われて来た電極反応の研究はこの十数年来、非水溶媒中においても行われるようになった。これまでに使用されている無機・有機の非水溶媒の数は約40種にもおぼり、なお増加の傾向にある。このうち、アセトニトリル(AN)、プロピレンカルボナート(PC)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性非プロトン性溶媒はとくにプロトン供与体を加えないかぎり、電極反応へのプロトンの関与を無視でき、電極反応を単純化できる利点がある。また、水に比べて酸化力(還元されにくさ)が弱いため、水溶液中では存在できないような不安定な低原子価錯体や、有機ラジカルなどの存在を可能にする。さらに、多種類の無機塩類を比較的少量に溶解することから、金属イオン、金属錯体などの電極反応過程がかなり詳しく検討されている。しかし、現在までのところ、溶媒効果という立場から電極反応を統一的に検討した研究例は少ないようである。

本研究では、非水溶媒としてAN、PC、DMFおよびDMSOを選び、トリス(2,2'-ビピリジン)錯体、 $[M(\text{bipy})_3]^{n+}$ ($M = \text{Cr}(\text{III}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$), について、主として直流および交流ポーラログラムを測定することにより、滴下水銀電極上における電極反応を溶媒効果という立場から検討した。とくに、還元電位に及ぼす溶媒効果、配位子解離反応に及ぼす溶媒効果を溶媒のルイス塩基としての強さ、すなわち、配位能力の強さの目安となる尺度として知られているドナー数と関連づけて検討した。さらに、低原子価錯体の安定性に及ぼす溶媒効果などについて検討した。

さらに本研究では、異種溶媒間で電極電位を比較する際に必要な共通電位尺度と基準電極の問題を取り上げ、新しい基準電極としての $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ 系の検討を行った。また、ドナー数と溶媒和エネルギーとの定量的な関係づけも試みた。

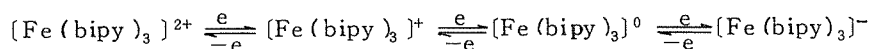
第2章 試薬および実験方法

非水溶媒を用いる実験では、水分の除去とその混入の防止を如何にするかという点が最も重要でかつ困難な問題である。本章では、本研究で用いた溶媒の物理的・化学的性質を初めに述べ、次いで、溶媒の精製法、錯体および支持電解質の合成法、溶液の調製法について述べた。また、電解セルの概要、滴下水銀電極の特性、測定装置などを述べた。参照電極として、水溶液飽和甘コウ電極を、支持電解質として、テトラエチルアンモニウム過塩素酸塩を用いた。なお、ビピリジン錯体はすべて過塩素酸塩である。また、含水量はいずれも5mM以下である。

第3章 トリス(2,2'-ビピリジン)鉄(II)錯体の電極反応

$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体はAN、DMF、DMSO中で6段の還元波を、PC中で3段の還元波を与えた。AN中では、第3波までの各々の還元波は遊離のビピリジンの添加によって変化せず、各々、可逆1電子移行の場合に相当する。PC、DMF、DMSO中では、錯体のみの場合錯体からの配位

ビピリジンの解離が起っているようであるが、わずかの遊離ビピリジンを添加することによって、初めの3段波は各々、可逆1電子移行の還元波になった。第3波までの電極反応はAN中と同様、次の過程に従って進行すると推定した。

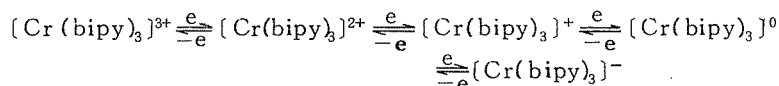


第3波までの半波電位を基準イオンであるルビジウムイオン (Rb^+) の半波電位に対して表示し、各溶媒間で比較すると、いずれもAN, PC, DMF, DMSOの順に正側にある。これは誘電率、ドナー数などからの予想に一致しない。このことは基準イオンとして Rb^+ イオンを選んだことにまで戻って議論すべきであることを示している(第8章参照)。

AN, DMF, DMSO 中で、第3波に続いてより負の電位に3段の還元波が現われたことから、この電位領域の還元波の電極反応を考える場合、-2価以上の低原子価錯体への還元波や、この錯体からの配位子の解離によって生ずる生成物の還元などの反応を考慮する必要があると結論した。

第4章 トリス(2,2'-ビピリジン)クロム(III)錯体の電極反応

$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 錯体はPC中で、AN中と同様、各々可逆1電子移行の4段の還元波を与えた。第4波までの電極反応は次の過程に従って進行すると推定した。

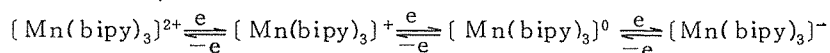


AN, PC中の第3波の半波電位を $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ 系を基準電極として比較すると完全に一致した。このことはAN, PC中では、 $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Cr}(\text{bipy})_3]^0$ 系も基準電極に使用できることを示している。

一方、AN, PCに比べて配位能力の大きいDMF, DMSO中の直流ポーログラム上には、AN, PC中のような良好な還元波を与えなかった。このことは $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 錯体の還元によって電極表面に生成する $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体の配位ビピリジンと溶媒分子との配位置換反応、ならびに、この反応で生成する溶媒-クロム錯体(+2価)と $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ 錯体との間の電子移動反応を含む電極反応を考慮する必要があることを示している。

第5章 トリス(2,2'-ビピリジン)マンガン(II)錯体の電極反応

$[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体はAN, PC中では、わずかの遊離ビピリジンの共存下で、各々可逆1電子移行の3段の還元波を与えた、第3波までの電極反応過程を次のように推定した。



一方、配位能力の大きいDMF, DMSO中では、AN, PC中の場合と異なる挙動を示した。初めの2段の還元波は各々、2電子還元、1電子還元に相当するが、遊離のビピリジンの添加によって共に正電位側へ移行した。とくに、高濃度のビピリジン共存下で、第1波は2つの還元波に分裂した。これらの現象を説明するために、次のようなことを考えた。(i) ビピリジン濃度が極めて小さい溶液中では、 $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体はほぼ完全に配位ビピリジンを解離して $[\text{Mn}(\text{sol})_6]^{2+}$ 錯体 (sol = DMF, DMSO) を生成し、これが2電子還元を受ける。(ii) ある濃度以上のビピリジンが共存

すると、電極近傍では $[\text{Mn}(\text{solv})_6]^0$ から $[\text{Mn}(\text{bipy})_p(\text{solv})_{6-2p}]^0$ への配位子置換が起り、これが、-1 価錯体への還元を受ける。(iii) ビピリジン濃度が大きくなるにつれて、溶液中に $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{solv})_4]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{bipy})_2(\text{solv})_2]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体が生成する。(iv) これらの錯体の還元電位は $[\text{Mn}(\text{solv})_6]^{2+}$ 錯体より正側にあり、 $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体が最も正側にある。(v) ビピリジン錯体の場合は+1 価状態をとりうる、などである。

第6章 トリス(2,2'-ビピリジン)ニッケル(II)錯体の電極反応

$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体は直流ポーラログラム上に、AN, PC, DMF, DMSO 中でいずれも第1波に大きな極大波を有する数段の還元波を与えた。一方、第1波の交流ピーク電流が高濃度のビピリジンの添加によって著しく増加し、1電子分の値より大きな電流値を示した。このような現象を示すのに、+2 価錯体から0 価錯体へ直接2電子還元が起る場合と、+2 価→+1 価→0 価の還元電位が接近している場合が考えられる。したがって、このような理由により、ESR 法から推定された $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^+$ 錯体の存在をポーラログラム上から判別することはできなかった。

第7章 修正Born式の半補正項 R_+ 値とドナー数の関係

イオンの静電的溶媒和エネルギー ($\Delta G_{e,l}^0$) を計算するとき用いられる修正 Born 式

$$\Delta G_{e,l}^0 = -\frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{Z_+^2}{r_+ + R_+}\right) \quad (\text{陽イオンの場合})$$

の半径補正項である R_+ 値と、溶媒のルイス塩基としての強さの目安となる尺度として知られているドナー数 (DN) との間に次の経験式が成立することを見出した。

$$(DN - 9.7)(R_+ - 0.63) = 0.80$$

この式を用いて、ドナー数既知の溶媒の R_+ 値を推定することにより、いくつかの溶媒中における基準イオン (Rb^+ , $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$ イオン) の溶媒和エネルギー ($\Delta G_{e,l}^0$) を計算し、さらに、相対標準電位の推定を試みた。

第8章 基準電極としての $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ 系

AN 中を基準にしたときの PC, DMF, DMSO 中の Rb^+ イオンの溶媒活量係数, $\log^{\text{AN}} \gamma_{\text{Rb}^+}^{\text{S}}$ ($\text{S} = \text{PC}, \text{DMF}, \text{DMSO}$) を次の3つの方法で求めた。すなわち、(i) 第7章で求めた R_+ 値を用い、修正 Born 式から静電的溶媒和エネルギーを計算し $\log^{\text{AN}} \gamma_{\text{Rb}^+}^{\text{S}}$ を求める方法。

(ii) $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$ イオンと $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ の溶媒和エネルギーの差がすべての溶媒中で等しいと仮定し、 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ 系の半波電位に対して表わした Rb^+ イオンの半波電位から $\log^{\text{AN}} \gamma_{\text{Rb}^+}^{\text{S}}$ を求める方法。(iii) $s_1 \gamma_{\text{Ph}_4\text{As}^+}^{\text{S}_2} = s_1 \gamma_{\text{Ph}_4\text{B}^-}^{\text{S}_2}$ がすべての溶媒中で成立するという仮定から $\log^{\text{AN}} \gamma_{\text{Rb}^+}^{\text{S}}$ を求める方法である。これらの方法で得られた $\log^{\text{AN}} \gamma_{\text{Rb}^+}^{\text{S}}$ は比較的よい一致を示した。このことより、これらの溶媒中で $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ 系は少なくとも $\text{Rb}^+ - \text{Rb}(\text{Hg})$ 系より基準電極として優れていることが明らかになった。

第9章 結 語

第3章から第8章まで述べてきた結果から、いくつか気のついた点について述べた。

本研究で用いた溶媒中では、 $[M(\text{bipy})_3]^{n+}$ 型錯体 ($M = \text{Cr}(\text{III}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$) はすべて-1価状態をとりうる。これらの錯体のAN中における半波電位を比較することにより、また、すでに知られている吸収スペクトル、ESRスペクトル、磁化率などの測定結果から、 $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{n+}$ ($n = 0, -1$), $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{n+}$ ($n = 1, 0, -1$), $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{n+}$ ($n = 1, 0, -1$), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{n+}$ ($n = -1$) 錯体の電子は配位ビピリジンの π^* 軌道上にも分布していると考えられる。また、 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 錯体の各還元波の半波電位を、本研究で用いた溶媒間で比較した結果、低原子価錯体の安定性に及ぼす溶媒効果はほとんど同じであった。このことはこれら溶媒の酸化力の程度に大きな差がないことを示していると考えられる。

論文審査の結果の要旨

電極-溶液界面における電子移動反応すなわち電極反応については数多くの研究が行われ、特に近年は水溶液中のみでなく非水溶媒中の電極反応についても研究が進められ、また、使用される溶媒の数も次第に増加の傾向にある。これらの研究の最終の目的は、溶媒効果という形で電極反応にみられる諸種の現象が定量的に説明できることであろう。尾形健明の研究は、非水溶媒として非プロトン性のアセトニトリル(AN)、プロピレンカーボネート(PC)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)を選び、それらのなかにおける遷移金属のトリス(2,2'-ビピリジン)錯体(以下2,2'-ビピリジンをbipyと略す)の電極反応を検討し、併せて、異種溶媒間に適用できる共通電位尺度に対する提案を含むものであり、極めて興味あるものである。

第1章の緒言につづき、第2章には試案および実験方法を記載している。非水溶媒を用いる研究の第1歩でかつ終点ともいわれるものは、それらの溶媒中の不純物、特に水の除去である。著者はこの点に特に留意し、高性能の精密分留装置を設計し製作させ、この装置による蒸留を精製操作のなかに加えた。なお、本装置は現在非水溶媒研究者に普及しつつあることを付言する。

第3章には $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ 錯体、第4章には $\text{Cr}(\text{bipy})_3^{3+}$ 錯体、第5章には $\text{Mn}(\text{bipy})_3^{2+}$ 錯体、第6章には $\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$ 錯体のAN、PC、DMF、DMSO中の電極反応機構を直流および交流ポーラログラフィーを主体とし、場合によってはESR、可視紫外吸収スペクトルの測定をも併用して解明した成果を記している。いずれの錯体も多段のポーラログラフ波を与えて-1価になるまで還元されること、錯体によっては配位子を解離することなく、それ以上の還元も受けるらしいこと、および還元の過程は同一溶媒中でも中心金属の種類によって、また同一中心金属の錯体でも溶媒によって著しく異なることを明らかにしているが、これらの成果は異常原子価錯体の生成および錯体の安定性に対する溶媒効果の解明という点で高く評価できるものである。金属錯体の還元機構は溶媒の配位能力によって影響を受けることが期待できるが、クロム錯体およびマンガン錯体についてこのことを実証している点も指摘したい。

本研究で特筆すべきは第7章および第8章である。異種溶媒間に適用できる共通電位尺度は非水電気化学にとって最も重要な問題の一つである。著者は修正Born式中の R_+ 値と溶媒のドナー数の間に特定の関係が成立することを見出し、経験式として表現した。さらに、得られた関係式を用いてドナー数既知の溶媒の R_+ 値を推定し、いくつかの溶媒中における基準イオン(Rb^+ イオンおよび $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+$ イオン)の溶媒和エネルギー、また、相対標準電位の推定を行っている。相対標準電位は上記の基準イオンを用いる場合に補正值として用いることができるものであり、極めて重要な意味をもつものである。これらの相対標準電位の値は Rb^+ イオンが基準イオンとして必ずしも満足できるものでないことを明瞭に示している(第7章)。上記の結果を基にし、第8章ではより優れた基準電極として $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^+ - [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^0$ 系を提案し、溶媒活量係数の計算によって証明している。

以上述べたように、尾形健明の研究は電極反応機構に対する溶媒効果を解明するとともに異種溶

媒間に適用できる共通電位尺度に対する補正值と新しい基準電極系の提案を行ったもので、無機化学、電気化学の分野で極めて高く評価できるものである。よって審査員一同は尾形健明提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。